

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7961

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-184053

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月25日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 小谷野 正行

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 小島 明夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インクおよび該インクを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 高い信頼性で液室へのインク充填、気泡排出等が行え、また、普通紙上へ印字において良好な画像が形成できる水性インクおよび該水性インクを使用したインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 水に分散または溶解する着色剤、水および湿潤剤を主成分とする水性インクにおいて、該インクの最大気泡圧力法による25℃で測定した気泡周波数 ν [Hz]と表面張力 γ [mN/m]との関係が、下記条件を満たすものであることを特徴とする水性インク。

【数1】 $1 \leq \nu \leq 5$ において、 $2.5\nu + 27.5 \leq \gamma \leq 2.5\nu + 47.5$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水に分散または溶解する着色剤、水および湿潤剤を主成分とする水性インクにおいて、該インクの最大気泡圧力法による25℃で測定した気泡周波数 ν [Hz]と表面張力 γ [mN/m]との関係が、下記条件を満たすものであることを特徴とする水性インク。

【数1】 $1 \leq \nu \leq 5$ において、 $2.5\nu + 27.5 \leq \gamma \leq 2.5\nu + 47.5$

【請求項2】 30℃で測定した粘度 η が2mPa・s以下に調整されたものである請求項1記載の水性インク。

【請求項3】 記録信号に応じてインクを噴射して画像を得るインクジェット記録方法において、請求項1または2記載の水性インクを用いて、インクジェット記録周波数を8kHz以上で記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項4】 記録信号に応じてインクを噴射して画像を得るインクジェット記録方法において、請求項1または2記載の水性インクを用いて、普通紙に対するインク付着量を2.5～250g/m²の範囲で記録すること

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、インクジェット記録用に適した水性インク、特に優れた吐出信頼性と、普通紙に対して画像濃度が高く、またフェザリング、裏抜けが少ない優れた画像特性を示す水性インクに関する。

【0002】

【従来技術】 近年、インクジェットプリンターは低騒音、低ランニングコストといった利点から普及し、普通紙印字可能なカラープリンターも市場に投入されている。しかしながら、画像濃度、画像の色再現性、耐水性、耐光性、画像の乾燥性、画像滲み、画像裏抜けと吐出信頼性等全ての特性を満足することは難しい。特に、普通紙上での高画像品質と、インクジェットの吐出信頼性とを確保するためには、普通紙に対するインクの濡れ性や浸透性と、インクジェット記録装置内インク流路部材（以後、流路と省略）に対するインクの濡れ性や浸透性とを、両立できるよう制御せねばならず、諸物性に起因するインク処方にかかるウェイトは極めて大きい。特開平6-100808号公報には、炭素数が1～4のアルキルアルコール、また、特開平6-166841号公報には炭素数4以下の一価アルコールが、共に画像品質向上を目的に添加されているが、これらのアルコール類には臭気があり、また安全性、長期保存安定性に問題があった。特開平6-136306号公報には、ステレン-アクリル酸系共重合体が添加されたインクが開示されているが、十分な吐出信頼性が固定ヘッド型のプリンターでは得られないという問題があった。特開平6-107990号公報、特開平6-322303号公報には、

本出願人による特定の界面活性剤を添加したインクが、乾燥性に優れ、画質劣化も少ないことが開示されているが、必ずしも諸特性を満足せず、現状では更なる高画像濃度化、画像滲み低減が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高い信頼性で液室へのインク充填、気泡排出等が行え、また、普通紙上へ印字において良好な画像が形成できる水性インクおよび該水性インクを使用したインクジェット記録方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の特徴の第1は、水に分散または溶解する着色剤、水および湿潤剤を主成分とする水性インクにおいて、最大気泡圧力法により25℃にて測定された、該インクの気泡周波数 ν [Hz]に対する表面張力 γ [mN/m]の関係が、下記条件を満たすことを特徴とする水性インクにある。ここで気泡周波数とは、最大気泡圧力法での表面張力測定時に用いるパラメータで、1秒単位の起泡数のことである。

【数2】 $1 \leq \nu \leq 5$ において、 $2.5\nu + 27.5 \leq \gamma \leq 2.5\nu + 47.5$

上記条件で γ の上限は、主に流路に対して十分濡れ、吐出信頼性を得るために必要な範囲であり、前記上限条件以上では、インク流路により形成される、液室へのインク充填性や気泡排出性が著しく悪化する。上記条件で γ の下限は、主に普通紙に対してフェザリングが少なく、高い反射濃度の画像が得られるために必要な範囲であり、前記下限条件以下では、普通紙に着弾したときに不規則に拡散し、エッジシャープネスの欠けた画像になりやすく、また深さ方向への浸透も多いため、反射濃度も得られにくい。したがって該インクが上記範囲にあるとき、インクジェット用インクとして優れた特性を示す。本発明の特徴の第2は、前記第1の水性インクの30℃にて測定された粘度 η を2mPa・s以下、好ましくは1.4～2.0mPa・sに調整することを特徴とする水性インクにある。該水性インクの粘度が2mPa・sを超えて大きくなると、ノズルでの吐出不良を起こしやすく、また普通紙上ではにじみにくいものの、乾燥性が低下するため、排紙時の裏移りの原因となる等の不具合を生じる。本発明の特徴の第3は、記録信号に応じてインクを噴射して画像を得るインクジェット記録方法において、該水性インクを用いてインクジェット記録周波数を8kHz以上、好ましくは8～20kHzで記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。本発明においては、前記第1および第2の水性インクを用いたインクジェット記録方法を、周波数8kHz以上で行うことにより、8kHz未満で行う場合に比較して高速で印字できるという効果を奏することができる。本発明の特徴の第4は、記録信号に応じてインクを噴射して画像を得るインクジェット記録方法において、該水性イン

クを用いたとき、普通紙に対するインク付着量を2.5ないし250g/m²の範囲で記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。本発明においては、前記第1および第2の水性インクを用いたインクジェット記録方法を、普通紙に対して前記インク付着量となるように行うことにより、良好な画像が形成できるという効果を奏することができる。

【0005】以下、本発明の水性インクを構成する成分を具体的に説明する。

〈着色剤〉着色剤としては、例えば下記の染料および/または顔料を単独、必要に応じて混合して用いることができる。用いられる水溶性染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料で、耐水、耐光性が優れたものが用いられる。これらは効果が疎外されない範囲で添加される。これら染料を具体的に挙げれば、酸性染料および食用染料として

C. I. アシッド・イエロー 17, 23, 42, 44, 79, 142

C. I. アシッド・レッド 1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254, 289

C. I. アシッド・ブルー 9, 29, 45, 92, 249

C. I. アシッド・ブラック 1, 2, 7, 24, 26, 94

C. I. フード・イエロー 3, 4

C. I. フード・レッド 7, 9, 14

C. I. フード・ブラック 1, 2

【0006】直接性染料として

C. I. ダイレクト・イエロー 1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142, 144

C. I. ダイレクト・レッド 1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227

C. I. ダイレクト・オレンジ 26, 29, 62, 102

C. I. ダイレクト・ブルー 1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202

C. I. ダイレクト・ブラック 19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168, 171

【0007】塩基性染料として

C. I. ベーシック・イエロー 1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 8

7, 91

C. I. ベーシック・レッド 2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112

C. I. ベーシック・ブルー 1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155

C. I. ベーシック・ブラック 2, 8

【0008】反応性染料として

C. I. リアクティブ・ブラック 3, 4, 7, 11, 12, 17

C. I. リアクティブ・イエロー 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67

C. I. リアクティブ・レッド 1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97

C. I. リアクティブ・ブルー 1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80, 95等が使用できる。

【0009】顔料としては、有機顔料としてアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリンブラック、アゾメチン系、ローダミンBレーキ顔料、カーボンブラック等が挙げられ、無機顔料として酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、紺青、カドミウムレッド、クロムイエロー、金属粉等が挙げられる。

〈顔料分散剤〉顔料分散剤としては、親水性高分子として天然系では、アラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子

ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子、半合成系では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子

デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子

アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子

純合成系では、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロ

リドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

【0010】本発明のインクでは、インクの乾燥防止や溶解安定性向上等の目的で下記の有機溶媒を使用できる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、およびプロピレンカーボネート、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等、前記有機溶媒は、本発明のインクを所望の物性にするため、インクの乾燥を防止するために、また、溶解安定性を向上するため等の目的で複数混合して使用してもよい。

【0011】〈浸透剤〉浸透剤としては、例えば下記の化合物が挙げられる。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、炭素鎖が5~7の分岐しても良いアルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸等のアニオン系界面活性剤
アセチレングリコール系、ポリオキシエチレンノニルフ*

C. I. ダイレクトブラック168
2-ピロリドン
ジエチレングリコール

* エニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系等のノニオン系界面活性剤

ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類

10 フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類、

【0012】本発明のインクには上記着色剤、溶媒の他に従来より知られている添加剤を加えることができる。例えば、防錆防霉剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、ベンズイソチアゾリン-3-オン等が本発明に使用できる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにpHを7以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。目詰まり防止剤としては、例えば、尿素、ヒドロキシエチル尿素等の尿素誘導体等がある。その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤を添加することもできる。

【0013】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例を示す。

【0014】実施例1

下記処方の組成物を60℃で攪拌溶解し、室温にて放冷後、pHが9~10になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調整し、これを0.22 μ mのテフロンフィルターにて濾過しインク1を作製した。このインク1の気泡周波数 ν [Hz]と表面張力 γ [mN/m]の関係を図1に示した。

3重量%
3重量%
4重量%

7

8

グリセリン	1重量%
ECTD-3NEX	0.1重量%
(日本サーファクタント工業化学製界面活性剤)	
ノニポール400 (三洋化成製界面活性剤)	0.5重量%
サンアイバックP-100 (三愛石油製防錆防蝕剤)	0.4重量%
イオン交換水	残量

【0015】実施例2

*2を作製した。

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、インク*

C. I. ダイレクトブラック168	3重量%
2-ピロリドン	2重量%
ジエチレングリコール	2重量%
グリセリン	1重量%
ECTD-3NEX	0.12重量%
(日本サーファクタント工業化学製界面活性剤)	
ノニポール400 (三洋化成製界面活性剤)	0.5重量%
サンアイバックP-100 (三愛石油製防錆防蝕剤)	0.4重量%
イオン交換水	残量

【0016】実施例3

※3を作製した。

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、インク※

C. I. ダイレクトブラック168	3重量%
2-ピロリドン	2重量%
ジエチレングリコール	3重量%
グリセリン	1重量%
ECTD-3NEX	0.08重量%
(日本サーファクタント工業化学製界面活性剤)	
ノニポール400 (三洋化成製界面活性剤)	0.5重量%
サンアイバックP-100 (三愛石油製防錆防蝕剤)	0.4重量%
イオン交換水	残量

【0017】実施例4

★4を作製した。

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、インク★30

C. I. ダイレクトブラック168	3重量%
2-ピロリドン	3重量%
ジエチレングリコール	4重量%
グリセリン	1重量%
ECTD-3NEX	0.1重量%
(日本サーファクタント工業化学製界面活性剤)	
ノニポール400 (三洋化成製界面活性剤)	1重量%
サンアイバックP-100 (三愛石油製防錆防蝕剤)	0.4重量%
イオン交換水	残量

【0018】実施例5

40☆5を作製した。

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、インク☆

PROJET FASTBLACK2	3重量%
(ZENECA製染料)	
2-ピロリドン	4重量%
ジエチレングリコール	3重量%
グリセリン	1重量%
ECTD-3NEX	0.1重量%
(日本サーファクタント工業化学製界面活性剤)	
ノニポール400 (三洋化成製界面活性剤)	0.1重量%
サンアイバックP-100 (三愛石油製防錆防蝕剤)	0.4重量%

【0019】比較例1

実施例1において、ECTD-3NEX（日本サーファクタント工業化学製界面活性剤）を添加しない以外は同様にしてインク6とした。

【0020】比較例2

実施例2において、ECTD-3NEX（日本サーファクタント工業化学製界面活性剤）に変えて、BT7（日光ケミカルズ製界面活性剤）を添加した以外は同様にしてインク7とした。

【0021】比較例3

実施例3において、ECTD-3NEX（日本サーファクタント工業化学製界面活性剤）の添加量を2重量%に変えた以外は同様にしてインク8とした。

【0022】比較例4

実施例5において、ジエチレングリコールに変えて、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを15重量%添加した以外は同様にしてインク9とした。

【0023】上記実施例1～5及び比較例1～5のインクについて下記の試験を行い、その結果を下表1に示す。

①表面張力測定

在原電産製Sensa Dyne6000液体表面張力計を用い、25℃にて気泡周波数 $\nu=1$ ないし5Hzに*

* おけるインクの表面張力 γ を測定し、本発明の条件を満たしているものを○、条件外を×とした。

②粘度測定

東機産業製R型粘度計シリーズ500を用いて、30℃にて標準コーンでのシェアレート50%以上となる回転数で値の安定した粘度 η を測定した。

③画質

積層PZTを液室流路の加圧に使用したノズル径32 μ m、600dpiのノズルを有する記録周波数16kHzのインクジェットプリンターにて印写を行い、画像滲み、濃度、ベタの埋まりを目視により総合的に判断した。良いものから○、△、×とした。印字用紙は再生紙、上質紙、ボンド紙を含む市販の普通紙10種に印字した。尚、この時の普通紙に対するインク付着量は16ないし17g/m²であった。

④印写休止時の信頼性

上記のプリンター動作中にキャップ、クリーニング等が行われないでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、噴射方向のずれ、あるいは吐出液滴の重量の変化を総合的に評価した。信頼性のあるものから○、△、×とした。

【0024】

【表1】

	表面張力	粘 度 η (mPa・s)	画 質	信頼性
実施例1	○	1.60	○	○
実施例2	○	1.54	○	○
実施例3	○	1.56	○	○
実施例4	○	1.71	○	○
実施例5	○	1.66	○	○
比較例1	×	1.48	△	×
比較例2	×	1.55	×	○
比較例3	×	1.85	×	○
比較例4	×	2.18	×	×

【0025】

【効果】

1. 請求項1

インク流路への優れた濡れ性により、高い信頼性で液室

へのインク充填、気泡排出等が行える。また、普通紙上への適度な濡れ性と、浸透性により、印写において良好な画像を与える。

2. 請求項2

優れた吐出信頼性と普通紙上での良好な乾燥性を得ることができる。

3. 請求項 3

前記請求項 1 および 2 の水性インクをインクジェット用インクに用いることで、高い記録周波数に対応でき、高速印字が可能である。

*

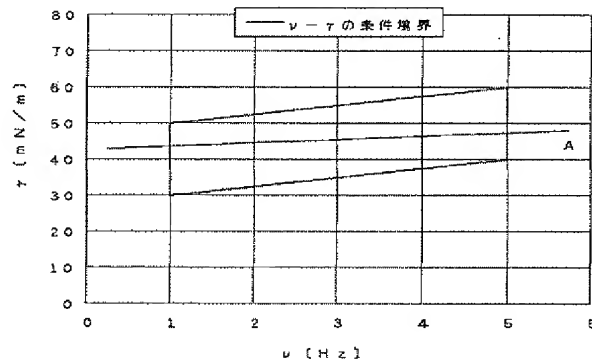
* 【図面の簡単な説明】

【図 1】 気泡周波数 ν と表面張力 γ の関係を示す図である。

【符号の説明】

A インク 1 の気泡周波数 ν と表面張力 γ の関係

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 五十嵐 正人
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 小西 昭子
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 望月 博孝
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 露木 孝範
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 山田 郁子
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内